

УДК 519.6:539.2

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА И ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ  
ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ  
Ю.В. ЗАЙКА, Е.К. КОСТИКОВА**

*Институт прикладных математических исследований  
Карельского научного центра Российской академии наук (ИПМИ КарНЦ РАН)  
E-mail zaika@krc.karelia.ru; fedorova@krc.karelia.ru*

**MODELING OF HYDROGEN THERMAL DESORPTION AND PARAMETRIC IDENTIFICATION OF  
THE MODEL**

**Yu.V. ZAIKA, E.K. KOSTIKOVA**

*Institute of Applied Mathematical Research  
of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences (IAMR KarRC RAS)*

**Аннотация**

Рассматривается дегазация пластины, предварительно насыщенной водородом. Эксперимент проводится методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). В докладе представлены результаты численного моделирования. В краевой задаче с нелинейными граничными условиями учтены основные физико-химические процессы. Для конкретного конструкционного материала (вольфрам) показана единственность решения обратной задачи: нахождения параметров диффузии-десорбции.

**Ключевые слова:** Водородопроницаемость, нелинейные краевые задачи, параметрическая идентификация.

**Summary**

Degassing of a plate saturated with hydrogen is considered. The experiment is based on The thermal desorption spectrometry (TDS) method. The report presents the results of numerical simulation. The model is a boundary-value problem with nonlinear boundary conditions. The main physical and chemical processes are taking into account. It is shown the uniqueness of the inverse problem solution (diffusion and desorption parameter estimation) for an actual structural material (tungsten).

**Key words:** Hydrogen permeability, nonlinear boundary-value problems, parameters identification.

---

**Введение**

Водород рассматривается как один из перспективных экологически чистых энергоносителей. Кроме того, безопасность систем транспортировки и переработки углеводородного сырья во многом определяется уровнем защиты конструкционных материалов от водородной коррозии. Экспериментальный метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС) является одним из основных при исследовании взаимодействия водорода с твердым телом (см., например, [1–3]). Кратко опишем эксперимент. Пластина толщины  $\ell$  из металла или сплава, нагретая до температуры  $T = \bar{T}$ , находится в камере с газообразным водородом под давлением  $\bar{p}$ . После насыщения растворенным атомарным водородом образец быстро охлаждается (отключается ток нагрева), камера вакуумируется, и при медленном нагреве с помощью масс-спектрометра определяется десорбционный поток.

## 1. Краевая задача

Рассмотрим нелинейную краевую задачу ТДС-дегазации:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad t \in (0, t_*), \quad c(0, x) = \varphi(x) = \varphi(\ell - x), \quad x \in [0, \ell], \quad (1)$$

$$D(T)c_x(t, 0) = b(T)c_0^2(t), \quad D(T)c_x(t, \ell) = -b(T)c_\ell^2(t), \quad t \in [0, t_*]. \quad (2)$$

Здесь  $c(t, x)$  — концентрация атомарного водорода (Н), растворенного в пластине,  $c_0(t) \equiv c(t, 0)$ ,  $c_\ell(t) \equiv c(t, \ell)$ ,  $c_0(t) = c_\ell(t)$ ;  $t_*$  — время дегазации;  $D, b$  — коэффициенты диффузии и десорбции;  $J(t) = b(T)c_{0,\ell}^2(t)$  — плотность десорбционного потока (торцами пластины пренебрегаем). Коэффициенты диффузии и десорбции (эффективной рекомбинации) зависят от температуры  $T$ . Как правило, в «рабочем диапазоне» выполняется закон Аррениуса:  $D(T) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$ ,  $b(T) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}$ ,  $D_0, E_D, b_0, E_b, R = \text{const}$  ( $E_D, E_b$  — энергии активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная). Нагрев линейный:  $T(t) = T_0 + vt$ ,  $v > 0$ . Сокращенно  $D(t) \equiv D(T(t))$ ,  $b(t) \equiv b(T(t))$ .

В силу непродолжительности подготовительного этапа (охлаждение и вакуумирование) обычно считают начальное распределение равномерным:  $\varphi(x) = \bar{c} = \text{const}$ . Здесь  $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, \bar{T})$  — равновесная концентрация. Несогласованность начальных и граничных условий при этом не принципиальна, поскольку будем использовать лишь интегральные соотношения (решение задачи (1)–(2) понимается как обобщенное). Для тонких мембран следует учесть «начальный прогиб» концентрации по краям. Ограничимся параболической аппроксимацией  $\varphi(x) = \bar{c} - A_0[x - \ell_0]^2$ ,  $\ell_0 = \ell/2$ ,  $A_0 > 0$ .

Известны более детализированные модели переноса. В докладе представлены результаты численного моделирования десорбционного потока с учетом основных физико-химических процессов в объеме и на поверхности (в том числе растворение, обратимый захват дефектами). В контексте обратной задачи ориентируемся только на лимитирующие факторы и реальные возможности параметрической идентификации экспериментальным методом. Задача состоит в разработке вычислительного алгоритма для определения по плотности потока термодесорбции  $J(t)$ ,  $t \in [0, t_*]$  ( $J(t) \approx 0$ ,  $t \geq t_*$ ), параметров  $b_0, E_b, D_0, E_D$ , характеризующих водородопроницаемость конструкционного материала.

Трудности решения обратных задач известны. В частности, разработаны градиентные алгоритмы минимизации в пространстве параметров среднеквадратичной невязки экспериментальных и модельных кривых. Но на каждой итерации в общем случае приходится численно решать краевые задачи при текущих приближениях параметров. К тому же, как правило, сходимость лишь локальная. Учет специфики метода термодесорбции позволил разработать алгоритм идентификации, в котором основная вычислительная нагрузка связана с использованием квадратурных формул, а не решением краевых задач.

Для тестирования алгоритма решения задачи численно генерировались модельные кривые, порождающие параметры которых затем «забывались». На реальных экспериментальных данных проверка алгоритма невозможна, так как оцениваемые значения неизвестны. Для определенности ориентируемся на данные по вольфраму, являющемуся одним из конструкционных материалов в реакторах [4]:  $\bar{c} = 5.084 \times 10^{16} \text{ 1/см}^3$  ( $\bar{T} = 1300 \text{ K}$ ),  $T_0 = 300 \text{ K}$ ,  $\dot{T} = 2 \text{ K/с}$ ,  $t_* = 500 \text{ с}$ ,  $\ell = 0.1 \text{ см}$ ,  $b_0 = 6 \times 10^{-12} \text{ см}^4/\text{с}$ ;  $E_b = 39.559 \text{ кДж/моль}$ ,  $D_0 = 4.1 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $E_D = 37.629 \text{ кДж/моль}$ .

## 2. Краткое описание алгоритма и результаты моделирования

Сходимость в нелинейных обратных задачах идентификации, как правило, локальная. В рассматриваемом ТДС-эксперименте  $\ell = 1 \text{ мм}$ , известен «куполообразный» характер распределения  $c(t, x)$ . Поэтому целесообразно за первое приближение взять параболическую аппроксимацию  $c(t, x) \approx \tilde{c}(t, x) = B(t) - A(t)(x - \ell_0)^2$ ,  $2\ell_0 = \ell$ ,  $A(0) = A_0$ ,  $B(0) = \bar{c}$ . Считаем известной равновесную растворимость  $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, \bar{T}) \sim \sqrt{\bar{p}}$ , она определяется давлением молекулярного водорода, температурой насыщения и пропорциональна корню из давления. Симметрия выполнена; функция  $B(t) > 0$  аппроксимирует срединную концентрацию  $c(t, \ell_0)$ ,  $A(t) > 0$ ,  $t > 0$ . Поскольку к окончанию эксперимента ( $t = t_*$ ) произошла дегазация ( $c(t, x) \approx 0$ ,  $t \geq t_*$ ), определим константу  $A_0$  в начальных данных  $\varphi(x) = \bar{c} - A_0[x - \ell_0]^2$  из материального баланса  $S_* = \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau = \int_0^{\ell_0} \{\bar{c} - A_0[x - \ell_0]^2\} dx = \bar{c}\ell_0 - A_0\ell_0^3/3$ . Отсюда

$A_0 = 3(\bar{c}\ell_0 - S_*)/\ell_0^3$ . Известная величина  $S_*$  равна половине количества десорбировавшегося водорода (в атомах), отнесенного к  $\text{см}^2$  поверхности ( $x = 0$  или  $x = \ell$  не важно в силу симметрии). Условия согласования  $Dc_x|_{0,\ell} = \pm bc_{0,\ell}^2$  при  $t = 0$  начальных данных и граничных условий дает зависимость  $D_0/b_0 = f_0(E_b - E_D)$ :

$$D(0)A_0\ell = b(0)[\bar{c} - A_0\ell_0^2]^2 \Rightarrow \frac{D_0}{b_0}A_0\ell = \exp\left\{\frac{E_D - E_b}{RT_0}\right\}[\bar{c} - A_0\ell_0^2]^2. \quad (3)$$

Функции  $A(t)$ ,  $B(t)$  конкретизируются материальным балансом и граничным условием. В силу  $\sqrt{J} = \bar{c}_0\sqrt{b}$  ( $J = bc_{0,\ell}^2$ ) получаем соотношение для оценки  $D_0$ ,  $E_D$ ,  $b_0$ ,  $E_b$ :

$$\sqrt{\frac{J(t)}{b(T)}} = \frac{3D(T)}{\ell b(T)} \left[ \sqrt{1 + Q(t)\frac{2b(T)}{3D(T)}} - 1 \right], \quad (4)$$

$T = T(t)$ ,  $t \in [0, t_*]$ . Поскольку плотность десорбции  $J(t)$  соответствует исходной модели (1)–(2), а на предварительном этапе оценки  $b$ ,  $D$  используется параболическая аппроксимация концентрации Н в объеме, то это равенство является приближенным.

График  $J(t)$  имеет характер всплеска с последующим затуханием, причем на начальном и конечном этапах измерения менее точны. Поэтому ограничимся  $t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*)$ , нормируем уравнение на  $I_{\max} = \sqrt{J_{\max}}$  ( $I(t) \equiv \sqrt{J(t)}$ ) и выделим безразмерные переменные:

$$I(t)I_{\max}^{-1} = \left( \sqrt{1 + 2Q(t)t_*^{-1}J_{\max}^{-1}X} - 1 \right)Y, \quad X \equiv \frac{t_*J_{\max}b(T)}{3D(T)}, \quad Y \equiv \frac{3D(T)}{I_{\max}\ell\sqrt{b(T)}}. \quad (5)$$

Формально допуская значения  $E < 0$ , удобно считать новые переменные  $X(t) \equiv X(T(t))$ ,  $Y(t) \equiv Y(T(t))$  «аррениусовскими»:  $X_0 \equiv t_*J_{\max}b_0/(3D_0)$ ,  $Y_0 \equiv 3D_0/(I_{\max}\ell\sqrt{b_0})$ ,  $E_X = E_b - E_D$ ,  $E_Y = E_D - E_b/2$ . Тогда, обозначая  $q \equiv 2Qt_*^{-1}J_{\max}^{-1}$ , получаем уравнение

$$f(t; X_0, E_X, Y_0, E_Y) \equiv I(t)I_{\max}^{-1} - \left( \sqrt{1 + q(t)X} - 1 \right)Y = 0. \quad (6)$$

Преобразуем величину  $Y$  с учетом связи  $D_0/b_0 = f_0(E_X)$ :

$$Y = Y_0 \exp\left\{-\frac{E_Y}{RT(t)}\right\} = Z_0 \exp\left\{-\frac{E_X}{RT_0}\right\} \exp\left\{-\frac{E_Y}{RT(t)}\right\}, \quad Z_0 \equiv \frac{3[\bar{c} - A_0\ell_0^2]^2\sqrt{b_0}}{A_0\ell^2 I_{\max}}, \quad Z_0 = Z_0(b_0) \leftrightarrow b_0. \quad (7)$$

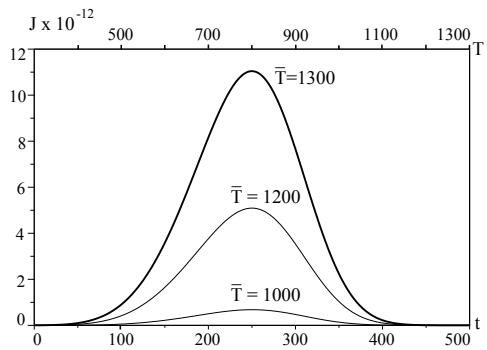
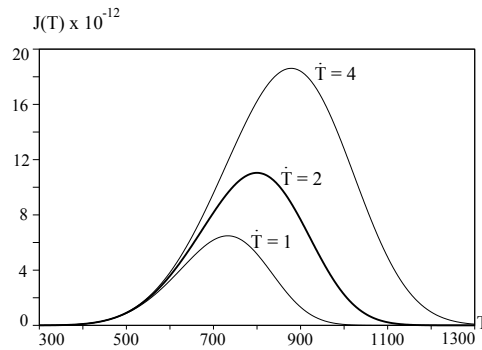
Величина  $I_{\max}$  зависит от всех входных данных  $\{\varphi, D, b\}$ . Запись  $Z_0 = Z_0(b_0)$  означает, что значения  $\bar{c}$ ,  $A_0$  уже найдены, а  $J(t)$  при решении обратной задачи воспринимается как заданная фиксированная функция времени. Аналогично представим  $X$ :

$$X = X_0 \exp\left\{-\frac{E_X}{RT(t)}\right\} = \frac{t_*J_{\max}A_0\ell}{3[\bar{c} - A_0\ell_0^2]^2} \exp\left\{\frac{E_X}{RT_0}\right\} \exp\left\{-\frac{E_X}{RT(t)}\right\}.$$

Подставляя выражения  $X$ ,  $Y$  в уравнение (6), получаем зависимость  $f = f(t; Z_0, E_X, E_Y)$ . Далее с учетом зашумленности реальных измерений и погрешности параболической аппроксимации целесообразно следовать методу наименьших квадратов:  $F(Z_0, E_X, E_Y) = \int_{t_1}^{t_2} f^2(\tau) d\tau \rightarrow \min$ .

Перейдем к результатам моделирования. График плотности десорбции для указанных параметров представлен на рисунках 1, 2.

Для оценки значений предэкспонент и энергий активации диффузии и десорбции ( $D_0$ ,  $E_D$ ,  $b_0$ ,  $E_b$ ) использовались метод наименьших квадратов и метод моментов применительно к уравнению (6) ( $f = 0$ ), в которое подставлены выражения  $X$ ,  $Y$  согласно формулам (5),  $D(T) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$ ,  $b(T) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}$ ,  $T(t) = T_0 + vt$  и выражение  $D_0 = D_0(b_0, E_D, E_b)$  из соотношения (3). На рисунках 3, 4 показано, что задача  $\|f\|_{L_2} \rightarrow \min$  ( $L_2 = L_2[t_1, t_2]$ ,  $t_1 = 50$  с,  $t_2 = 450$  с) хорошо обусловлена по каждому из коэффициентов  $D$ ,  $b$  (один из них фиксировался равным «истинному»). При этом дополнительное соотношение (3) не учитывалось при построении поверхности на рисунке 4, но для рисунка 3 оно необходимо, иначе отсутствует экстремум.

Рис. 1: Термодесорбция. Влияние  $\bar{T}$ Рис. 2: ТДС-спектр. Влияние  $\dot{T}$ 

Применение параболического приближения позволило решить обратную задачу для исходной распределенной модели с погрешностями, указанными в таблице 1. Подчеркнем, что параболическое приближение является грубым для краевой задачи (1)–(2). Его задача — «попасть в порядки» оцениваемых коэффициентов  $D$ ,  $b$ . Значение  $b_0$  определяется заметно хуже, что объясняется его малым абсолютным значением (коэффициент при квадрате концентрации).

Табл. 1: Оценки параболического приближения

Параметр	Исходные данные	Полученные значения	Относительная погрешность
$b_0$	$6 \times 10^{-12}$	$1.514 \times 10^{-11}$	152.3%
$E_b$	39.559	45.100	19.8%
$D_0$	$4.1 \times 10^{-3}$	$2.880 \times 10^{-3}$	29.7%
$E_D$	37.629	36.745	7.1%

Начальные приближения энергий активации  $E_D$ ,  $E_b$  в диапазоне нескольких десятков кДж/моль можно указать для материала из физико-химических соображений. Приближение  $b_0(Z_0)$  берем в силу  $J(0) = b_0(T_0)c_{0,\ell}^2(0) = b_0 \exp\{-E_b/[RT_0]\}[\bar{c} - A_0\ell_0^2]^2$ .

*Применение функции Грина.* Поскольку функция  $J(t)$  известна по результатам ТДС-эксперимента, решение краевой задачи удобно представить с помощью функции Грина. Для  $\varphi(x) = \bar{c}$  имеем

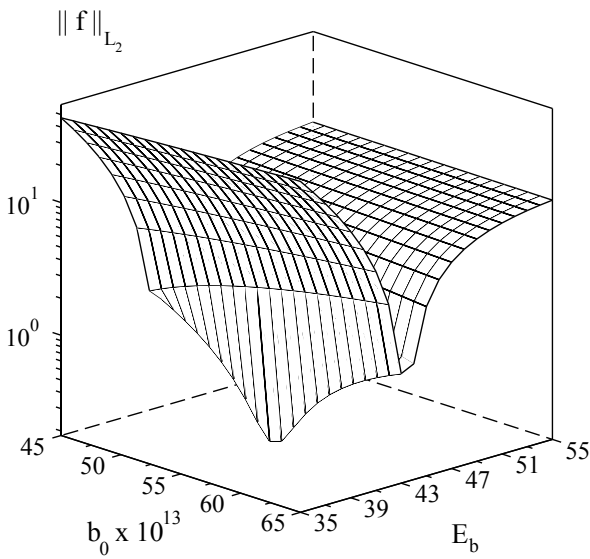
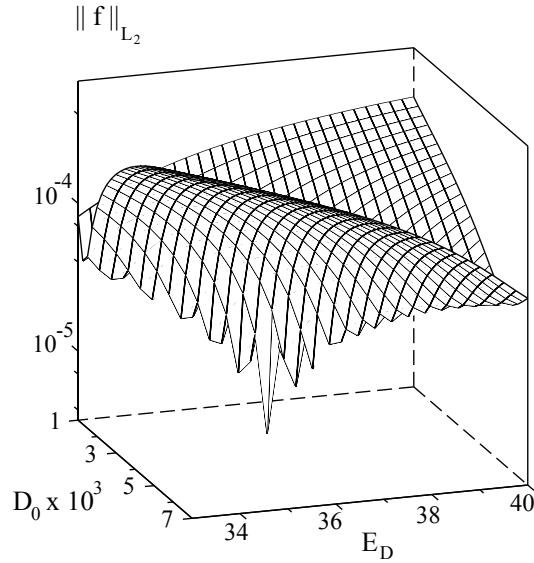
$$c(t, x) = \bar{c} - \int_0^t D^{-1}(\tau) J(\tau) \times \{G(x, t, 0, \tau) + G(x, t, \ell, \tau)\} d\tau,$$

$$G(x, t, y, \tau) = \frac{1}{\ell} + \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2}{\ell^2}(\tau - t)\right\} \cos \frac{n\pi x}{\ell} \cos \frac{n\pi y}{\ell}.$$

Для уточнения оценок параметров модели используем соотношение  $J(t) = bc_{0,\ell}^2$ . Более громоздкие выражения для начального распределения  $\varphi(x) = \bar{c} - A_0(x - \ell_0)^2$  представлены в диссертации.

Соотношение  $\sqrt{J(t)} = \sqrt{bc_0(t)}$  имеет форму семейства уравнений для оценки параметров:  $\Phi(t; D_0, E_D, b_0, E_b) = 0$ . При численной реализации ряды заменялись частичными суммами. За начальное приближение принимались значения, полученные в рамках параболического приближения. Уровень ошибок оценивания в среднем понизился на несколько процентов.

*Сопряженные уравнения.* Для дальнейшего уточнения оценок  $D$ ,  $b$  необходимо дополнительное семейство уравнений, связывающих параметры с экспериментальной информацией. Интегрированием по частям для гладкой функции  $\psi(t, x)$  получим

Рис. 3: Экстремум по  $b$ Рис. 4: Экстремум по  $D$ 

$$\begin{aligned}
 0 = & \int_0^{t_*} \int_0^\ell \psi(t, x) [c_t - D c_{xx}] dx d\tau = \int_0^{t_*} J(t) (\psi(t, 0) + \psi(t, \ell)) dt + \\
 & + \int_0^{t_*} D(t) \sqrt{J(t) b^{-1}(t)} \psi_x(t, \ell) dt - \int_0^{t_*} D(t) \sqrt{J(t) b^{-1}(t)} \psi_x(t, 0) dt - \\
 & - \bar{c} \int_0^\ell \psi(0, x) dx + A_0 \int_0^\ell (x - \ell_0)^2 \psi(0, x) dx.
 \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь опущен двойной интеграл, поскольку в дальнейшем изложении считаем функцию  $\psi(t, x)$  подчиненной сопряженному уравнению  $\partial c / \partial t = -D \partial^2 \psi / \partial x^2$ . Кроме того, пренебрегаем интегралом от  $\psi(t_*, x) c(t_*, x)$  по  $x$  с учетом  $c(t_*, x) \approx 0$ . Косвенно ограничиваемся не слишком быстро растущими по  $t$  функциями  $\psi(t, x)$ . Подчеркнем, что краевые условия не ставятся, «пробных» функций  $\psi$  бесконечно много. Простые варианты  $\psi = 1, x$  приводят к уравнению материального баланса, которое уже использовалось для оценки константы  $A_0$ . Выберем, например,  $\psi(t, x) = \beta(t) \exp \sigma x$ . При нормировке  $\beta(t_*) = 1$

$$\psi(t, x) = \exp\{\sigma^2 \gamma(t_*, t)\} \exp\{\sigma x\}, \quad \gamma(t, \tau) \equiv \int_\tau^t D(s) ds.$$

Перепишем соотношение (8) в обозначениях

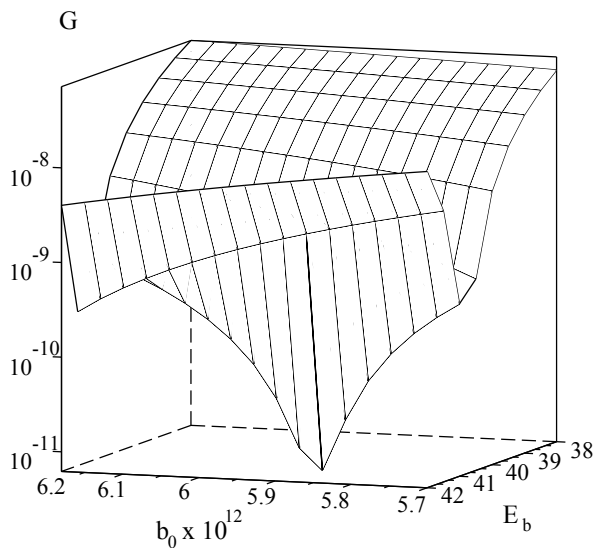
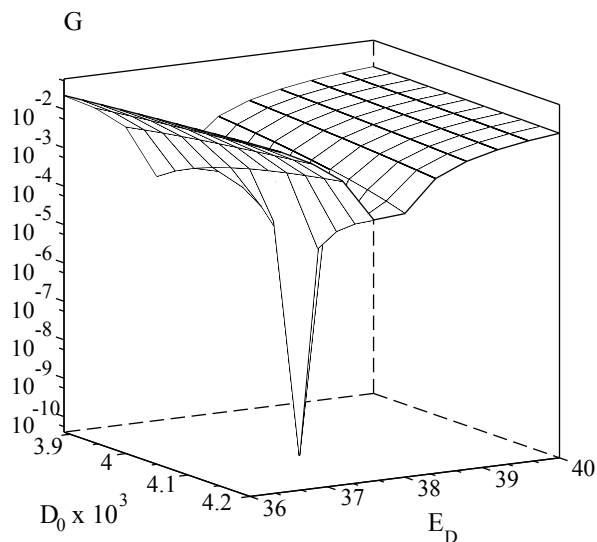
$$\begin{aligned}
 X \equiv \int_0^{t_*} J \beta dt, \quad Y \equiv \int_0^{t_*} D \sqrt{J b^{-1}} \beta dt, \quad \varkappa = \frac{\exp \sigma \ell + 1}{\exp \sigma \ell - 1} : \\
 F(\sigma) = \varkappa \sigma X + \sigma^2 Y + \frac{\beta(0)}{\sigma^2} \{2A_0 - \sigma^2 (\bar{c} - A_0 [\ell_0^2 - \ell \varkappa / \sigma])\} = 0.
 \end{aligned} \quad (9)$$

Получили семейство уравнений. Параметр  $\sigma$  целесообразно варьировать в пределах  $\sigma \ell \sim 1$ . В таблице 2 приведены значения параметров, полученные решением системы уравнений (9) для  $\sigma = 8, 9, 10, 11$ . Энергии активации восстанавливаются с большой точностью (их влияние на кинетику дегазации очень велико). Предэкспонента  $b_0$  определяется хуже в силу ее малого абсолютного значения. На рисунках 5, 6

представлены поверхности  $G = F^2(9) + F^2(11)$ , при фиксированном  $D = D^*$  или  $b = b^*$  соответственно. Из рисунка 5 видно, что для коэффициента  $b$  важно найти хорошее начальное приближение.

Табл. 2: Применение сопряженных уравнений

Параметр	Исходные данные	Полученные значения	Относительная погрешность
$b_0$	$6 \times 10^{-12}$	$5.468 \times 10^{-12}$	8.7%
$E_b$	39.559	39.559	0%
$D_0$	$4.1 \times 10^{-3}$	$4.104 \times 10^{-3}$	1.7%
$E_D$	37.629	37.629	0%

Рис. 5: Экстремум  $G(b)$ Рис. 6: Экстремум  $G(D)$ 

### 3. Заключение.

Предложен метод оценки параметров десорбции (обобщенного коэффициента эффективной рекомбинации) и диффузии в нестационарных температурных условиях, когда поверхностные и объемные процессы существенно влияют друг на друга. На начальном этапе используется упрощенная модель в классе обыкновенных дифференциальных уравнений. Это позволяет на современной вычислительной технике относительно быстро провести большой предварительный объем вычислений с целью поиска начального приближения. Далее используются точные (в рамках модели) уравнения, полученные с помощью техники сопряженных уравнений. Это представляется более эффективным, чем обычно применяемые методы градиентного типа минимизации невязки, когда на каждой итерации необходимо численно решать краевую задачу при текущих приближениях параметров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Алефельд Г., Фёлькль В. Водород в металлах. — М.: Мир, 1981; Т. 1. — 506 с.; Т. 2. — 430 с.
2. Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. Гидридные системы. — М.: Metallurgy, 1992. — 352 с.
3. Кунин Л.Л., Головин А.И., Суровой Ю.И., Хохрин В.М. Проблемы дегазации металлов. — М.: Наука, 1972. — 324 с.
4. Писарев А.А., Цветков И.В., Маренков Е.Д., Ярмо С.С. Проницаемость водорода через металлы. — М.: МИФИ, 2008

**REFERENCES**

1. **Alefeld G., Völkl J. (eds.)** Hydrogen in metals. – Berlin, New York: Springer Vol. 28, 29 of Topics in Applied Physics), 1978.
2. **Kolachev B.A., Il'in A.A., Lavrenko V.A., Levinskii Iu.V.** Hydride systems [Gidridnye sistemy]. – Moscow: Metallurgy, 1992. – 352 p. (in Russian)
3. **Kunin L.L., Golovin A.I., Surovoy Iu.I., Khokhrin V.M.** Degassing of metals [Problemy degazatsii metallov]. – Moscow: Nauka, 1972. – 324 p. (in Russian)
4. **Pisarev A.A., Tsvetkov I.V., Marenkov E.D., Iarko S.S.** Hydrogen permeability through metals [Pronitsaemost' vodoroda cherez metally]. – Moscow: MEPhI, 2008. (in Russian)